

PAT-NO: JP360197669A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60197669 A
TITLE: EXTRACTIVE SEPARATION OF TOCOPHEROL
PUBN-DATE: October 7, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-------------------|---------|
| OGAKI, KAZUNARI | |
| KATAYAMA, TAKASHI | |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|----------------|---------|
| KURARAY CO LTD | N/A |

APPL-NO: JP59051884

APPL-DATE: March 16, 1984

INT-CL (IPC): C07D311/72

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain tocopherol under an extremely mild condition in high selectivity, by extracting a tocopherol-containing vegetable oil or fat with a CO₂-containing extractant under specific condition, and carrying out the separation operation in two steps under specific condition.

CONSTITUTION: A tocopherol-containing vegetable oil or fat is made to contact with a CO₂-containing extractant under subcritical condition of CO₂ (especially at a temperature lower than the critical temperature of CO₂ by 5~10°C), and the extracted mixture is heated at a temperature above the critical temperature of CO₂ and higher than the contact temperature by 5~30°C to effect the separation of the mixture into a tocopherol-containing component and a free acid-containing component. The extract component containing free acid is maintained under a pressure lower than the pressure of the former separation process by 0.5~5Mpa to effect the separation of the free acid. The recovered extractant is recycled and reused for the extraction of tocopherol.

EFFECT: An odorless oil and fat can be also produced.

USE: A substance effective for the remedy of sterility, and the prevention of abortion, premature labor, pregnancy disorder, etc.

⑫公開特許公報 (A) 昭60-197669

⑬Int.Cl.
C 07 D 311/72識別記号
103庁内整理番号
6640-4C

⑭公開 昭和60年(1985)10月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮発明の名称 トコフェロールの抽出分離方法

⑯特 願 昭59-51884

⑰出 願 昭59(1984)3月16日

⑱発明者 大垣 一成 奈良市敷島町2-540-8

⑲発明者 片山 俊 豊中市宮山町2-20-60

⑳出願人 株式会社クラレ 倉敷市酒津1621番地

㉑代理人 弁理士 本多 堅

明細書

1. 発明の名称

トコフェロールの抽出分離方法

2. 特許請求の範囲

(1) トコフェロール含有植物性油脂と二酸化炭素含有抽剤とを接触させて該油脂からトコフェロールを抽出し、次いで抽出混合物からトコフェロールを分離する方法において、該抽出は該油脂と抽剤とを二酸化炭素の下臨界状態で接触させることからなり、引続く分離は抽出混合物を二酸化炭素の臨界温度以上でかつ該接触温度よりも5~30°C高い温度に加熱することにより、トコフェロールを主体とする成分と遊離酸を含有する抽剤成分とを分離し、次いで該抽剤成分を上記の分離における圧力よりも0.5~5 MPa低い圧力に保持して抽剤成分から該遊離酸を分離することからなり、そして回収された抽剤をトコフェロールの抽出に再循環使用することを特徴とするトコフェロールの抽出分離方法。

(2) 該下臨界状態は二酸化炭素の臨界温度よりも5~10°C低い温度である特許請求の範囲第(1)項に記載の抽出分離方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はトコフェロール含有植物性油脂を二酸化炭素含有抽剤を用いて二酸化炭素の下臨界状態でトコフェロールを抽出し、次いで二酸化炭素の超臨界状態で分離するトコフェロールの抽出分離方法に関する。

トコフェロールはビタミンEの本体をなす不妊症、流早産防止、妊娠障害防止に有効な物質であり、天然物起源のトコフェロールを得るために従来より種々の植物性油脂の抽出が行われている。物質の分離方法の一つとして、常温、常圧で気体状の有機もしくは無機の物質を臨界温度以上で加圧して密度を増大させ、それによつて向上した溶解力をを利用して抽出を行う超臨界抽出法があり、この方法は通常の液々抽出と異なり、溶質と抽剤の分離に冷却や蒸留等の物質の相変化を伴う分離手段を必要としない点でエネルギー的に有利な方法

であるといわれている。

しかしながら、従来の超臨界抽出法は例えば臨界圧の5~6倍もの超高压下で媒体と抽剤とを接触させて媒体に含有されている所望の溶質を抽出し、次いで圧力又は/および温度を大きく低下させて抽剤の溶解力を減少させることにより、溶質と抽剤とを分離する操作をくり返すものである。かかる方法を植物性油脂からのトコフェロールの抽出分離に適用しても、目的とするトコフェロール成分の他にトコフェロール以外の成分も同時にほとんど抽出されてしまい、選択性にトコフェロールを抽出分離することが不可能であつた。さらに、操作条件が苛酷なため、トコフェロールの熱による変質が生じることもあるなど、満足な結果が得られているとはいえない。

本発明者らは上記超臨界抽出における問題を解決するため検討を重ね、溶質と抽剤との組合せが付加的な気液共存領域をもつ混合系を形成するものである場合には極めて温和な操作条件により選択性にかつ、低消費エネルギーをもつて媒体に含

有されている溶質を抽出分離しうることを見出し、先に特願昭58-122549号として特許出願を行つたが、さらにトコフェロール含有植物性油脂から高効率、高選択性にてトコフェロールを抽出する方法について検討を行つた結果、本発明に至つたものである。

すなわち本発明は、トコフェロール含有植物性油脂と二酸化炭素含有抽剤とを接触させて該油脂からトコフェロールを抽出し、次いで抽出混合物からトコフェロールを分離する方法において、該抽出は該油脂と抽剤とを二酸化炭素の下臨界状態で接触させることによつて行い、引続く分離は抽出混合物を二酸化炭素の臨界温度以上でかつ該接触温度よりも5~30°C高い温度に加熱することにより、まずトコフェロールを主体とする成分と遊離酸を含有する抽剤成分とを分離し、次いで該抽剤成分を上記の分離における圧力よりも0.5~5 MPa低い圧力に保持して抽剤成分から該遊離酸を分離することからなり、そして回収された抽剤をトコフェロールの抽出に再循環使用することを

特徴とするトコフェロールの抽出分離方法である。上述のように、本発明の主たる特徴は二酸化炭素含有抽剤を用いて特定の条件で抽出を行い、そして分離操作を特定の条件下に二段階で行うことにより、かかる本発明の方法によつてトコフェロールを高選択性で得ることができる。又、本発明の方法によれば、従来バーム油等の植物性油脂を調製するために不可欠であつた脱臭工程が不要となる。すなわち、本発明の方法を実施することにより、極めて温和な操作条件により植物性油脂からトコフェロールを高選択性で得ることができると同時に、異臭のない油脂分をも得ることができるのである。

本発明の方法が適用されるトコフェロール含有植物油脂としてはトコフェロールを含有する植物の種子、果実、葉、茎、根などから採取された油脂類であればとくに制限はなく、例えばバーム油、~~茶~~^茶油、綿実油、胚芽油、アマニ油、落花生油、菜油、~~茶~~^茶油、胡麻油、大豆油、紅花油、人參油、トウモロコシ油またはこれらの混合油をあげること

ができる。

ところで、トコフェロールと二酸化炭素とは付加的な気液共存領域をもつ混合系を形成する組合せであるが、このことはHeidemannの方法(A I Ch E Journal 26 (5) (1980) P.769~779)によつて臨界軌跡を描くことにより確認できる。すなわち、抽剤側(二酸化炭素)から描いた軌跡が液液の共存面と交叉して途中で消滅し、溶質側(トコフェロール)から描いた軌跡と合致しなければ臨界軌跡は不連続となつて該溶質と抽剤二成分間には付加的な気液共存領域が存在することがわかるのである。

本発明で用いる抽剤は実用的には二酸化炭素のみからなるものであるが、トコフェロールに対して付加的な気液共存領域をもつ混合系を形成するという特性が本質的に保たれる限り、臨界温度が5~152°Cの常温、常圧で気体状の有機物または無機物が二酸化炭素に混合されていてもさしつかえない。

本発明において、トコフェロールを含有する植

物性油脂と二酸化炭素との接触温度は二酸化炭素の臨界温度よりも低い温度であればよいが、実用的には該臨界温度より5~10°C低いことが好ましい。得られた抽出混合物を該臨界温度以上、かつ接触温度よりも5~30°C好ましくは7~20°C高い温度に加熱するとトコフェロールの二酸化炭素に対する溶解度差が大幅に低下し、トコフェロールを主体とする成分と抽剤成分とが効率よく分離される。この場合の温度は抽出時の温度と大差ないのでエネルギー的に有利である。トコフェロール成分の分離温度と抽出温度（接触温度）との差をこれより小さくすると抽出時と分離時における抽剤に対するトコフェロールの溶解度の変化が小さくなりすぎ、効率よくトコフェロールを得ることができない。一方、該温度差をこれより大きくしても、もはや著しいトコフェロールの溶解量差はあらわれず、エネルギー的に不利となるだけである。圧力についてはとくに制限はないが、できる限り低圧で操作する方が望ましいのは本発明の趣旨から明らかである。抽剤から分離される

トコフェロール含有成分は、通常トコフェロールを主体とし、原料中に含まれるトリグリセライドを不純物とする混合物であり、一方、抽剤成分は顯著量の遊離酸を含有する。

本発明においては該抽剤成分とトコフェロール含有成分の分離の際の圧力よりも0.1~5MPa好ましくは1~4MPa低い圧力に保持することにより遊離酸を分離し、再循環に適した形の抽剤を回収する。この圧力差が0.1MPa未満の場合は抽剤と遊離酸との分離が充分でなく、未分離の遊離酸が二酸化炭素とともに系内を循環し、トコフェロールの単離効率が低下する。一方、上記圧力差を5MPaより大きくしても抽剤と遊離酸との分離効率の比例的増大は望めず、二酸化炭素を循環使用するための再昇圧に多大のエネルギーを消費するのみとなる。

次に本発明の抽出分離方法を図面によつて具体的に説明する。第1図は本発明の方法の一例を示す系統図である。抽出器1にトコフェロール含有植物性油脂を仕込み、ポンプ13により抽剤とし

て二酸化炭素の初期仕込みを行う。抽出器1は耐圧、耐熱性であればいかなる容器でもよいが、通常はオートクレーブや充填槽が用いられる。加熱器4および冷却器14を設定温度にし、コンプレッサー12を運転し、系内を循環する。抽出器の圧力は圧調節弁3で調節する。抽出混合物は配管2を通り、加熱器4で加熱される。加熱された二酸化炭素、トコフェロールおよび遊離酸の混合物は第1分離器5へ導かれる。第1分離器は弁7で抽出器と同じ圧力に保たれ、トコフェロールを主体とする成分と、遊離酸を含有する二酸化炭素とに分離される。第1分離器は該抽出混合物からトコフェロールが分離されればいかなる型式でもよく、通常のミストセパレーター、デミスター、充填槽等が用いられる。トコフェロールを主体とする抽出物は抜きとり弁6より系外へ除去され、トコフェロールをほとんど含まない遊離酸と二酸化炭素からなる混合物は第2分離器8へ導かれる。第2分離器はいかなる型式でもよいが、通常は第1分離器と同じ型式でよい。第2分離器は第1分

離器よりも0.1~5MPa低い圧力で操作され、ここで遊離酸と二酸化炭素とが分離される。系内の圧は圧調節弁10で調節される。遊離酸は抜きとり弁9より系外へ除去される。二酸化炭素は配管11を通り、コンプレッサーで再昇圧され、冷却器14で温度を調節されて再び抽出器1へ供給される。運転中に損失する二酸化炭素はポンプ13で補充する。第1分離器で得られるトコフェロールとトリグリセライドとの混合物は、蒸留等の通常の分離手段により両者に分離することができる。

このように、本発明の抽出分離方法は従来実施されている超臨界抽出と液化高圧ガスによる抽出の中間に位置するものであるが、これらのいずれの方法よりも温和な操作条件によつて極めて選択的にトコフェロールを効率よく抽出分離することが可能で、しかも同時に異臭のない油脂分をも得ることができ、特に二酸化炭素を循環使用する場合には有効な抽出分離方法である。

以下、実施例により本発明の方法を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限される

ものではない。

実施例 1

内容積 150 ml のオートクレーブに 0.10 重量% の α -トコフェロール、0.06 重量% の遊離酸を含有するバーム油 100 g を仕込み、下臨界温度 25 °C の二酸化炭素で抽出を行つた。圧力 1.0 MPa、温度 25 °C に保つたオートクレーブに該二酸化炭素を 0.6 g / 分の速度で供給し、 α -トコフェロールの抽出を行つた。次いで圧力を一定に保持したまま該抽出混合物を加熱器で 40 °C に加熱し、第 1 分離器で α -トコフェロールを主体とする成分と、遊離酸を含有する二酸化炭素とに分離した。遊離酸を含有する二酸化炭素は圧力 6.0 MPa、25 °C に保持した第 2 分離器で遊離酸と二酸化炭素とに分離した。二酸化炭素は再び温度を調整して循環使用した。この条件で約 1.5 時間操作したところ、第 1 分離器から 84.7 mg の α -トコフェロールおよび 41.7 mg のトリグリセライドからなる混合物 126.4 mg が、また、第 2 分離器から遊離酸 57.5 mg を含む混合物 63.2 mg が得られた。

作したところ、第 1 分離器から 83.6 mg の α -トコフェロールおよび 41.3 mg のトリグリセライドからなる混合物 124.9 mg が、また、第 2 分離器から遊離酸 56.3 mg を含む混合物 62.5 mg が得られた。

本発明により、トコフェロールは極めて選択的に抽出分離されることが明らかである。また、原料ヤシ油には異臭があつたが、本発明を実施した後の油脂分には異臭は認められなかつた。

比較例 1

内容積 150 ml のオートクレーブに 0.1 重量% の α -トコフェロール、0.06 重量% の遊離酸を含有するバーム油 100 g を仕込み、40 °C の二酸化炭素で抽出を行つた。圧力 1.5 MPa、温度 40 °C に保つたオートクレーブに該二酸化炭素を 0.6 g / 分の速度で供給し、 α -トコフェロールの抽出を行つた。次いで温度を一定に保持したまま該抽出混合物を 1.0 MPa に降圧し、第 1 分離器で α -トコフェロールを主体とする成分と、遊離酸を含有する二酸化炭素とに分離した。遊離酸を含有

た。

本発明により、トコフェロールは極めて選択的に抽出分離されることが明らかである。また、原料バーム油には異臭があつたが、本発明を実施した後の油脂分には異臭は認められなかつた。

実施例 2

内容積 150 ml のオートクレーブに 0.11 重量% の α -トコフェロール、0.07 重量% の遊離酸を含有するヤシ油 100 g を仕込み、下臨界温度 30 °C の二酸化炭素で抽出を行つた。圧力 1.0 MPa、温度 30 °C に保つたオートクレーブに該二酸化炭素を 0.6 g / 分の速度で供給し、 α -トコフェロールの抽出を行つた。次いで圧力を一定に保持したまま該抽出混合物を加熱器で 40 °C に加熱し、第 1 分離器で α -トコフェロールを主体とする成分と、遊離酸を含有する二酸化炭素とに分離した。遊離酸を含有する二酸化炭素は圧力 7.0 MPa、30 °C に保持した第 2 分離器で遊離酸と二酸化炭素とに分離した。二酸化炭素は再び温度を調整して循環使用した。この条件で約 1.5 時間操作したところ、第 1 分離器から 84.7 mg の α -トコフェロールおよび 41.7 mg のトリグリセライドからなる混合物 126.4 mg が、また、第 2 分離器から遊離酸 57.5 mg を含む混合物 63.2 mg が得られた。

する二酸化炭素は圧力を 9.7 MPa、39 °C に保持した第 2 分離器で遊離酸と二酸化炭素とに分離した。二酸化炭素は再び、圧力を調整して循環使用した。この条件で約 2.0 時間操作したが、第 1 分離器において 45 mg の α -トコフェロールしか得ることができなかつた。又、第 2 分離器において遊離酸の分離が不完全で、未分離の遊離酸が系内を循環し、第 1 分離器における α -トコフェロールとトリグリセライドは重量比で 54 : 46 と α -トコフェロールの選択率は極めて低かつた。

比較例 2

内容積 150 ml のオートクレーブに 0.1 重量% の α -トコフェロール、0.06 重量% の遊離酸を含有するバーム油 100 g を仕込み、80 °C の二酸化炭素で抽出を行つた。圧力 3.5 MPa、温度 80 °C に保つたオートクレーブに該二酸化炭素を 0.6 g / 分の速度で供給し、 α -トコフェロールの抽出を行つた。次いで温度を一定に保つたまま該抽出混合物を 3.0 MPa に降圧し、溶質と抽剤とに分離した。この条件で約 1.5 時間操作し、65.9 mg

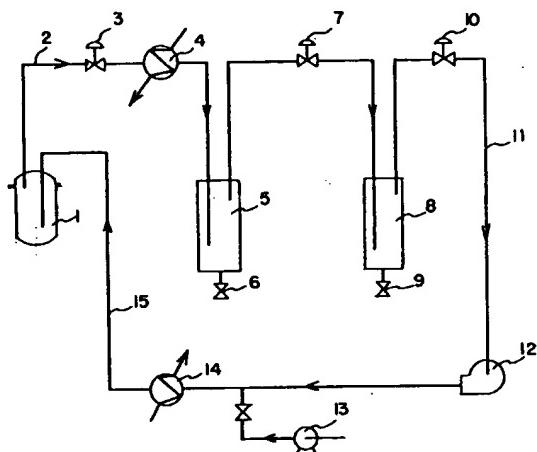
の抽出物を得たが、該抽出物の組成は原バーム油の組成とほとんど同じものであり、選択的に α -トコフェロールを得ることはできなかつた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の抽出分離方法を示すフローティートである。

- | | |
|------------------|----------------|
| 1 : 抽出器 | 2, 11, 15 : 配管 |
| 3, 7, 10 : 圧力調節弁 | 4 : 加熱器 |
| 5 : 第1分離器 | 6, 9 : 抜きとり弁 |
| 8 : 第2分離器 | 12 : コンプレッサー |
| 13 : 二酸化炭素供給ポンプ | 14 : 冷却器 |

第1図



特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 勤